

УДК 546.185.31.683.07

Микола Слободяник
Павло Нагорний
Роман Бойко
Руслан Лаврик
Олександр Заславський
Дмитро Савченко
Ольга Петренко

Отримання і дослідження твердих розчинів на основі подвійних фосфатів лужних металів та індію

Синтезовано тверді розчини на основі подвійних фосфатів лужних металів та індію $M^I In_{1-x} M^{III}_x P_2 O_7$, $Na_7 (In_{1-x} M^{III}_x P_2 O_7)_4 PO_4$, $M^I_3 In_{2-x} M^{III}_x (PO_4)_3$ ($M^I = Li, Na, K$; $M^{III} = Cr, Fe, Mn$). Установлено області їх гомогенності, температури утворення, хімічний склад та проведено дослідження високотемпературної електропровідності.

Ключові слова: тверді розчини, фосфати, розчин-розплав, кристалізація, високотемпературна електропровідність.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Розплавлені фосфатні системи лужних металів застосовують як середовище для синтезу полі- та монокристалічних зразків простих і подвійних фосфатів. Такі сполуки використовують як матеріали із цінними оптичними й електрофізичними властивостями, зокрема, в лазерній техніці та електроніці як сегнето-, п'єзо-, піроелектрики й іонні провідники [2; 9; 10; 21; 22; 26]. До таких сполук можуть бути віднесені й подвійні фосфати лужних і тривалентних металів $M^I M^{III} P_2 O_7$, $Na_7 (M^{III} P_2 O_7)_4 PO_4$ та $M^I_3 M^{III}_2 (PO_4)_3$ ($M^I = Li, Na, K$; $M^{III} = Al, Ga, In, Fe, Cr$ тощо), синтезу та дослідженню яких присвячено цілу низку робіт [4–7; 11–20; 23; 24; 27; 28].

Відомо, що фізичні властивості кристалічних речовин залежать і від їх хімічного складу, і від будови кристалічної ґратки. Варіювання цих параметрів може впливати на властивості матеріалів та проводити направлений синтез речовин із заданими фізико-хімічними характеристиками.

Оскільки сполуки $M^I M^{III} P_2 O_7$ та $M^I_3 M^{III}_2 (PO_4)_3$, де $M^I = Li, Na, K$; $M^{III} = In, Fe, Cr, Mn$ між собою ізоструктурні [7; 11; 12; 14; 15; 17; 19; 20; 23; 24], а іони мають приблизно однаковий радіус [25], то їх взаємодія приводить до утворення неперервного ряду твердих розчинів.

Мета нашої роботи – синтезувати тверді розчини заміщення на основі подвійних фосфатів індію, який проводили в розплавлених фосфатних системах $M^I_2 O - P_2 O_5 - In_2 O_3 - M^{III}_2 O_3$ ($M^I = Li, Na, K$; $M^{III} = Fe, Cr, Mn$), установити їх області гомогенності та хімічної тотожності, а також дослідити їх високотемпературну електропровідність залежно від ступеня заміщення.

Матеріали і методи. Синтез твердих розчинів на основі подвійних фосфатів лужних металів та індію проводили методом спонтанної кристалізації із розчин-розплавів систем $M^I_2 O - P_2 O_5 - In_2 O_3 - M^{III}_2 O_3$. Масові співвідношення оксиду індію до оксидів інших тривалентних металів (хрому, феруму, мангану) $In_2 O_3 / M^{III}_2 O_3$ змінювалися в межах від 0,15 до 6,5, а їх сумарна кількість становила 10–20 % масових. Мольні співвідношення $M_2 O / P_2 O_5$ підбирались таким чином, щоб вони відповідали оптимальним для синтезу індивідуальних подвійних фосфатів.

Досліди проводили в шахтних печах СШОЛ-116 з автоматичним регулятором швидкості підйому та зниження температури «Риф-101», що давало змогу регулювати швидкість зміни температури до 0,5 град/год. Як вихідні речовини для отримання розплавів використовували метафосфати та дифосфати лужних металів кваліфікації «ч. д. а.», а також оксиди тривалентних металів кваліфікації «х.ч.». Розраховані кількості вихідних речовин ретельно перетирали, засипали у платинові тиглі, нагрівали до 1000–1100 °С та витримували кілька годин до повної гомогенізації. Кристалізацію проводили із гомогенних розчинів-розплавів, повільно охолоджуючи в інтервалі температур 1000–600 °С.

Утворення кристалічних фаз фіксували візуально, а також методом відбору проб, які відмивали від скла розчинами мінеральних кислот. Після закінчення кристалізації рідку фазу зливали на мідний лист, а тверду повільно охолоджували та відмивали від залишків розплаву. Одержані кристалічні фази аналізували за допомогою хімічного аналізу та досліджували фізико-хімічними методами.

Вміст оксиду індію в склоподібних та кристалічних зразках визначали з використанням об'ємного аналізу за методикою [3]. Хром і ферум визначали титриметричним персульфатним та йодометричним методами аналізу відповідно [8]. Якщо вміст феруму в зразках не перевищував 5 % масових, його визначали фотоколориметрично. Манган визначали аналогічно за методикою [1]. Вміст фосфору встановлювали за методикою [8].

Одночасно проводили дослідження вмісту хрому, феруму та індію в сполуках рентгеноспектральним флуоресцентним методом аналізу на приладі «Philips-PW-1400» з використанням як реперів стандартних зразків. Для цього як стандарти використовували індивідуальні дифосфати складу $\text{NaM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$). Аналітичні наважки подвійних дифосфатів ретельно перетирали в агатовій ступці з наважками борної кислоти та запресовували в диски (таблетки). Наважки підбирали таким чином, щоб загальна маса диска була 1 г. Діаметр дисків 19 мм. Вимірювання проводили для стандартних зразків, чистих сполук, механічних сумішей складних дифосфатів, а також для твердих розчинів. Режим знімання підібрано експериментально для стандартних зразків. Усі вимірювання проводили при однакових параметрах експозиції. Для кожного зразка здійснювали щонайменше три вимірювання, за результат приймали середнє арифметичне значення кількості зафіксованих імпульсів, що припадало на елемент.

Рентгенофазовий аналіз кристалічних зразків проводили на дифрактометрі «Дрон-3.0» (Cu , K_α -випромінювання, швидкість сканування – 1 град/хв). Параметри кристалічної решітки уточнювали за програмою «INDEX». ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 та UR-20 (Carl Zeiss Iena), у таблетках із KBr у ділянці $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Диференціально-термічні дослідження здійснювали на дериватографі Q-1500 «квазі» в температурному інтервалі $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ у динамічному режимі. Ступінь окиснення елементів установлювали за аналізом спектрів дифузного відбиття, що були зняті на двопробеному спектрофотометрі «Specord M-40» у діапазоні хвильових чисел $30\,000\text{--}12\,000\text{ см}^{-1}$.

Високотемпературну електропровідність вимірювали для керамічних зразків у температурному інтервалі $20\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). Кераміку готували способом пресування в диски ретельно розмелених порошків та подальшим спіканням при температурах $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі.

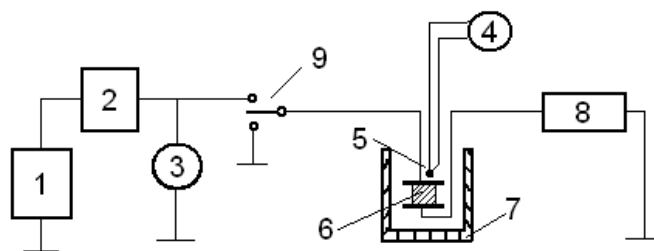


Рис. 1. Принципова схема установки для вимірювання залежності електропровідності від температури:
1 – стабілізоване джерело постійного струму; 2 – тонке регулювання напруги; 3 – вольтметр;
4 – мілівольтметр; 5 – термонора; 6 – зразок; 7 – нагрівальний прилад (печ); 8 – реєструючий прилад;
9 – електричний ключ

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Тверді розчини $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$). Синтез твердих розчинів на основі подвійних дифосфатів лужних металів та індію проводили із розчинів-розплавів систем $\text{M}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{In}_2\text{O}_3\text{--}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, мольні співвідношення $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ у яких становили 1,0 для $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}$ та 1,2 для $\text{M}^{\text{I}} - \text{K}$.

У результаті проведених експериментів отримано неперервні ряди твердих розчинів $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$, склад яких було встановлено хімічним та рентгенфлуоресцентним методами аналізу. За даними ІЧ-спектроскопічних досліджень установлено наявність у всіх сполуках дифосфатного аніона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Однофазність отриманих зразків підтверджено рентгенофазовим аналізом.

У випадку твердих розчинів $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$ у досліджуваному діапазоні вихідних співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ із розчинів-розплавів кристалізуються неперервні тверді розчини заміщення. Для систем з $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ значення $|x|$ міститься в межах від 0,1 до 0,8; для калійумісної системи – в інтервалі від 0,15 до 0,5. Зниження вмісту феруму в сполуках $\text{KIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$ пов'язане з більшою розчинністю Fe_2O_3 у розплавлених системах $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$, порівняно із системами $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$).

Значно менша розчинність оксиду хрому у фосфатних системах, порівняно з розчинністю In_2O_3 , є причиною збільшення $|x|$ до 0,95, що відповідає значному вмісту хрому в сполуках. Температури

початку кристалізації твердих розчинів (850–980 °C) також вищі, ніж для сполук із Fe (770–850 °C). У таблиці 1 наведено температури початку кристалізації в системах для крайніх точок досліджуваного діапазону із співвідношеннями $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, що дорівнюють 0,5 та 6,5.

Таблиця 1

Тверді розчини $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$

Формула	$t_{\text{поч.крист.}}, ^\circ\text{C}$	$ x $, мольна част.
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}_2\text{O}_7$	860–950	0,19–0,91
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$	900–800	0,004–0,055
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$	850	0,2–0,75
$\text{NaIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}_2\text{O}_7$	900–980	0,18–0,95
$\text{NaIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$	880–830	0,003–0,035
$\text{NaIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$	850	0,13–0,71
$\text{KIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}_2\text{O}_7$	850–950	0,1–0,8
$\text{KIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$	730–600	0,015–0,035
$\text{KIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7$	850–770	0,1–0,6

У системі $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$, на відміну від інших систем, утворення твердих розчинів з необмеженою розчинністю не спостерігається. Із розплавів кристалізуються сполуки $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ із незначним умістом мангану. Максимальне значення параметра $|x|$, яке встановлено фотоколориметрично – лише 0,06.

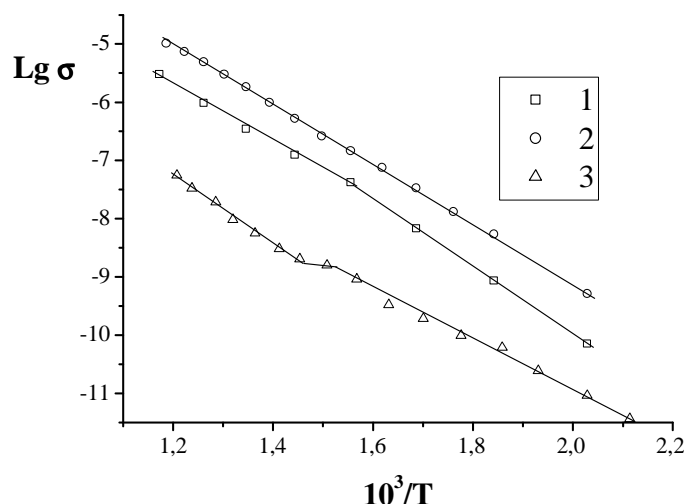
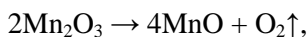


Рис. 2. Залежність $\text{Lg}(\sigma) - 1000/t$ (K): 1 – LiInP_2O_7 ; 2 – $\text{LiIn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{P}_2\text{O}_7$; 3 – $\text{NaIn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{P}_2\text{O}_7$

Утворення обмежених твердих розчинів можна пояснити на підставі результатів роботи [22]. Оксид мангану (III) у фосфатних розплавах при високих температурах (при температурах синтезу) кількісно майже втрачає кисень за реакцією і переходить у ступінь окиснення Mn^{2+} :



що є причиною незначного вмісту Mn^{3+} у розплавах.

Крім того, дифосфати $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, які утворюються в системах $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$, не є ізоструктурними до подвійних дифосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}$), у той час як останні ізоструктурні між собою [7; 11; 12; 19].

Колір сполук $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ зі збільшенням вмісту мангану змінюється від майже білого до темно-синього, що вказує на присутність іонів Mn^{3+} . Аналіз спектрів дифузного відбиття отриманих сполук підтверджує цей факт.

За даними електронної спектроскопії також встановлено, що хром та ферум перебувають лише в ступені окиснення 3+.

Для твердих розчинів $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$, а також для подвійних фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{InP}_2\text{O}_7$ було виміряно залежність електропровідності від температури в інтервалі від 20 до 550 °C на керамічних зразках.

На рисунках 2 та 3 подано криві залежності $\text{Lg}(\sigma)$ від $1/T$ для деяких твердих розчинів. Як видно із цих рисунків, збільшення величини іонної провідності спостерігається в ряду $\text{K}-\text{Na}-\text{Li}$, тобто збільшується зі зменшенням радіуса лужного металу. При 500°C для твердих розчинів $\text{LiIn}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$ величина електропровідності становить $\sim 5,0 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Однак провідність виявилася набагато меншою від очікуваної. Це пояснюється значними енергіями активації іонного транспорту на межі поділу фаз у керамічних зразках.

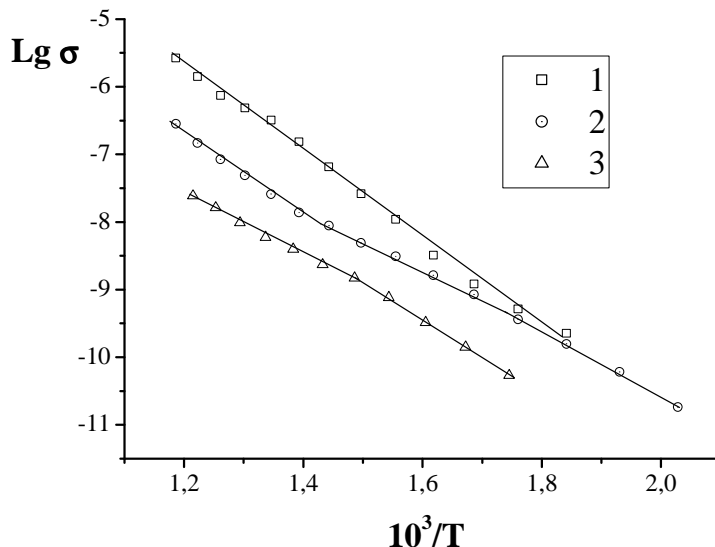


Рис. 3. Залежність $\text{Lg}(\sigma) - 1000/t$ (K): 1 – $\text{LiIn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{P}_2\text{O}_7$; 2 – $\text{NaIn}_{0,58}\text{Fe}_{0,42}\text{P}_2\text{O}_7$; 3 – $\text{KIn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$

Тверді розчини $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}}-\text{Cr, Fe, Mn}$). Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$ відзначається кристалоутворенням сполуки $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, у складі якої одночасно присутні різні фосфатні аніони [28]. Іони Na^+ в структурі подвійного фосфату займають нееквівалентні кристалографічні позиції з різним кисневим координаційним оточенням. Аналогічних речовин із розчинів-розплавів, які б містили замість індію іони хрому, феруму або мангану, не отримано. Тому цікавило уведення цих іонів у кристалічну структуру подвійного фосфату $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.

Синтез твердих розчинів на основі подвійного фосфату натрію та індію зі змішаним фосфатним аніоном проводили з розчинів-розплавів систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, у яких мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ становило 1,2.

Подібно до описаних вище систем, ступінь заміщення індію на інші тривалентні метали зростає в ряду $\text{Mn}-\text{Fe}-\text{Cr}$ (табл. 2). Для розчинів $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ значення $|x|$ у досліджуваному інтервалі співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ змінюється від 0,15 до 1,0. При заміщенні індію на ферум також спостерігається утворення неперервних твердих розчинів. Значення $|x|$ при цьому становлять 0,05–0,85.

Таблиця 2

Тверді розчини $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$

Формула	$t_{\text{поч.крст}}, ^\circ\text{C}$	$ x $, мольн. част.
$\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$	750–900	0,15–1,0
$\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$	740–660	0,02–0,07
$\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$	750–710	0,05–0,85

За даними електронної спектроскопії манган входить у структуру $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ в ступені окислення 3+, як і у випадку з подвійними дифосфатами. Кількість мангану при цьому незначна, максимальне значення $|x|$ становить 0,07.

Залежність провідності деяких твердих розчинів від температури показано на рисунках 4. При підвищених температурах провідність сполук $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ співмірна з провідністю відповідних дифосфатів $\text{NaIn}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$. Криві провідності твердих розчинів $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ характеризуються наявністю двох прямолінійних ділянок. Зміна ходу кривих спостерігається приблизно при 360°C . Така поведінка пояснюється домінуванням різних типів провідності. При низьких

температурах основний внесок у провідність дають електрони, тоді як при $t > 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ поряд з електронною з'являється конкурентна іонна провідність за рахунок катіонів Na^+ .

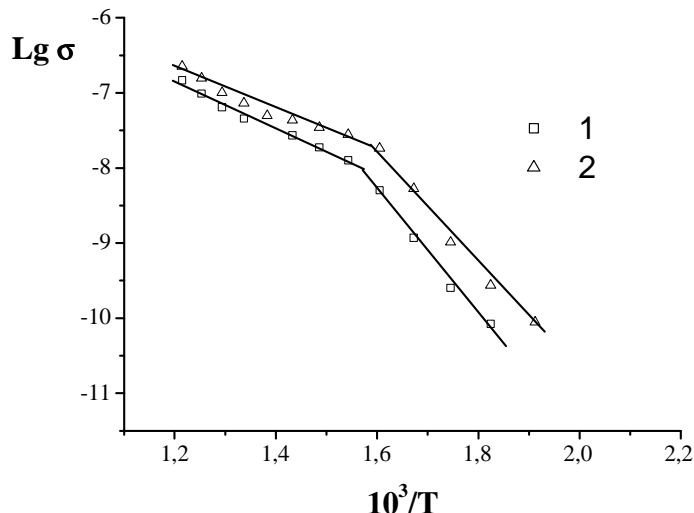


Рис. 4. Залежність $\text{Lg}(\sigma) - 1000/t\text{ (K)}$: 1 – $\text{Na}_7(\text{In}_{0,82}\text{Cr}_{0,18}\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$; 2 – $\text{Na}_7(\text{In}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$

Тверді розчини $\text{Na}_3\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_2$, ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Cr, Fe, Mn}$). Тверді розчини на основі подвійних ортофосфатів синтезували з розчинів-розплавів систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, у яких мольні співвідношення $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ становили 1,4.

У подвійному ортофосфаті $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ заміщення індію на хром та ферум проходить глибше, ніж у сполуці $\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_2$. Манган, як і в усіх попередніх випадках, утворює обмежені тверді розчини. При цьому його вміст у сполуках незначний (табл. 3).

Таблиця 3

Тверді розчини $\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ та $\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_2$

Формула	$t_{\text{поч.крист.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$[x]$, мольна част.
$\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$	720–770	0,2–1,5
$\text{Na}_{3-x}\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$	800–850	0,12
$\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$	680–860	0,15–1,25
$\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2$	820–900	0,2–0,55
$\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$	1000–810	0,05–0,1
$\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2$	900–725	0,1–0,55

Електронна спектроскопія для сполук $\text{K}_3\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$ указує на присутність мангану в ступені окислення 3+. Для подвійних ортофосфатів $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ входження в структуру Mn^{3+} не зафіксовано.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Отже, у результаті проведених досліджень отримано тверді розчини на основі подвійних фосфатів лужних металів та індію $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, а також $\text{M}^{\text{I}}_3\text{In}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe, Mn}$) із фосфатних розчинів-розплавів $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ у широкому діапазоні співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$. Для сполук визначено межі існування твердих розчинів й умови їх отримання.

Показано, що у випадку заміщення індію на хром або ферум утворюються неперервні тверді розчини на всьому проміжку вихідних співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$. При заміщенні індію на манган його розчинність у твердих розчинах обмежена 0,12 мол. %.

Установлено, що хром, ферум та манган входять до складу твердих розчинів у ступені окислення 3+. Винятком є сполуки $\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$, у яких мангану 3+ не зафіксовано.

Джерела та література

1. Бабко А. К. Колориметрический анализ / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. – М. : Госхимиздат. 1951. – 408 с.
2. Богомолов А. А. Пирозлектрический эффект в кристаллах KTiOPO_4 / А. А. Богомолов, Р. М. Гречишкин, О. Н. Сергеев // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 3. – С. 478–480.

3. Бусев А. И. Аналитическая химия индия / А. И. Бусев. – М. : Изд-во АН СССР. – 1958. – 243 с.
4. Взаємодія In_2O_3 у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ / М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. С. Бойко, З. І. Корнієнко // Доп. НАН України. – 2004. – № 6. – С. 159–163.
5. Взаємодія та кристалотворення в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$) / М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. С. Бойко, З. І. Корнієнко // Доп. НАН України. – 2002. – № 1. – С. 48–51.
6. Вплив LiF на процеси взаємодії у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$ / М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. С. Бойко, З. І. Корнієнко // Доп. НАН України. – 2005. – № 12. – С. 145–148.
7. Генкина Е. А. Структурные типы двойных пирофосфатов с общей формулой $\text{A}^+\text{M}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7$ / Е. А. Генкина // Журн. структурн. химии. – 1990. – Т. 31, № 6. – С. 92.
8. Гиллебрандт В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель. – М. : Химия, 1996. – 1111 с.
9. Калинин В. Б. Кристаллохимические принципы прогноза сегнетоэлектриков и родственных материалов в случае соединений с каркасами $\{[\text{M}_2(\text{ЭO}_4)_3]^P\}$ / В. Б. Калинин, С. Ю. Стефанович // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1982. – Т. 18, № 9. – С. 1567–1571.
10. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Т. Каназава. – К. : Наук. думка, 1998. – 297 с.
11. Лаврик Р. В. Кристаллическая структура двойных фосфатов щелочных и поливалентных металлов / Р. В. Лаврик // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. – 2008. – Т. 19–20. – С. 124–128.
12. Палкина К. К. Кристаллохимия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов / К. К. Палкина, С. И. Максимова, Н. Т. Чибискова // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 5. – С. 809–840.
13. Розчинність оксидів Mn_2O_3 , NiO й CoO у системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ та $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MF}$ / П. Г. Нагорний, М. С. Слободяник, Р. В. Лаврик, А. О. Любченко // Доп. НАНУ. – 2009. – № 2. – С. 135–143.
14. Синтез и кристаллическая структура новых двойных фосфатов индия $\text{M}^3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^1 = \text{K}, \text{Rb}$) / М. Г. Жижин, А. А. Филаретов, А. В. Оленев и др. // Кристаллография. – 2002. – Т. 47, № 5. – С. 839–848.
15. Слободяник М. С. Кристалічна структура подвійного дифосфату натрію та індію та тверді розчини на його основі / М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, З. І. Корнієнко та ін. // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 5. – С. 11–16.
16. Слободяник М. С. Синтез подвійних фосфатів мангану в розплавах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-(\text{MF})$, де $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ / М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, Р. В. Лаврик // Доповіді НАН України. – 2003. – № 4. – С. 138–143.
17. Структура та синтез нового подвійного фосфату $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ / П. Г. Нагорний, В. М. Баумер, О. В. Шишкін, Р. В. Лаврик // Доповіді НАН України. – 2003. – № 3. – С. 131–135.
18. A new family of sodium ion conductors: the diphosphates and diarsenates $\text{Na}_7\text{M}_3(\text{X}_2\text{O}_7)_4$; ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}$) / C. Masquelier, F. d'Yvoire, E. Bretey et al. // Sol. State Ionics. – 1994. – Vol. 67. – I. 3–4. – P. 183–189.
19. Comparative structural study of mixed metals pyrophosphates / J. Belkouch, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine // Mat. Res. Bull. – 1995. – Vol. 30, № 2. – P. 149–160.
20. Crystal structure of $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ / E. A. Genkina, L. A. Muradyan, B. A. Maksimov et al. // Soviet Physics – Crystallography. – 1987. – Vol. 32, Issue 1. – P. 74–78.
21. Finke B. Optical properties of potassium rare earth orthophosphate of the type $\text{K}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ / B. Finke, L. Schwarz, P. Guertler // J. of Luminescence. – 1994. – Vol. 60–61. – P. 975–978.
22. Godfrey K. W. The structural and optical properties of potassium titanil phosphate and its analogues / K. W. Godfrey, P. A. Thomas, B. E. Watts // Mater. Sci. and Eng. – 1991. – I. 9, № 4. – P. 479–483.
23. Maya-Pizarro T. Studes cristallographique magnetique et par resonance mosstauer de la variete de haute temperature dupyrophosphate NaFeP_2O_7 / T. Maya-Pizarro, R. Salmon, L. Fournes // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 53. – P. 387–397.
24. Pintard-Screpel M. $\text{M}^3\text{M}_2^+(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$) phosphates: Crystallographic data and ionic conductivity / M. Pintard-Screpel, F. d'Yvoire // J. Solid State Chem. – 1982. – Proc. 2, Eur. Conf. Veldhoven 7–9 June, 1982.
25. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – A 32. – P. 751–767.
26. Structure and electrical conductivity of polycrystalline $\text{K}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$ / U. Guth, B. Loscher, P. Schmidt, H. Wulff // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 51, № 3–4. – P. 183–185.
27. Structure of Polymorphous Modifications of Double Sodium and Indium Phosphate / M. G. Zhizhin, V. A. Morozov, A. P. Bobylev et al. // J. of Solid State Chem. – 2000. – Vol. 149. – P. 99–106.
28. Stus' N. V. The crystal structure and ionic conductivity of a novel indium and sodium phosphate $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ / N. V. Stus', V. V. Lisnyak, P. G. Nagorny // J. of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 314, № 1–2. – P. 62–66.

Слободяник Николай, Нагорный Павел, Бойко Роман, Лаврик Руслан, Заславский Александр, Савченко Дмитрий, Петренко Ольга. Синтез и исследование твердых растворов на основе двойных фосфатов щелочных металлов и индия. Методами спонтанной кристаллизации из раствор-расплавов фосфатных

систем отриман ряд твердих розчинів на основі подвійних фосфатів лужних металів і індію: $M^I\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ і $M^I_3\text{In}_{1-x}M^{III}_x(\text{PO}_4)_2$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Cr, Fe, Mn}$). Синтез сполучень проводили в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-M^{III}_2\text{O}_3$ з широким діапазоном співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$. Отримані кристалічні фази аналізували і вивчали методами хімічного аналізу і фізико-хімічними методами. Показано, що в разі заміщення індію на хром або залізо утворюються неперервні тверді розчини на всьому проміжку початкових співвідношень $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$. При заміщенні індію на марганець його розчинність в твердих розчинах обмежена до 0,12 % молярних. Також встановлено, що хром, залізо і марганець входять в склад кристалів в ступені окислення 3+. Винятком є тільки сполучення $\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$, в яких не зафіксовано Mn^{3+} .

Ключові слова: тверді розчини, фосфати, розчин-розплав, кристалізація, високотемпературна електропровідність.

Slobodyanyk Mikola, Nagorny Pavlo, Boiko Roman, Lavryk Ruslan, Zaslavskiy Olexandr, Savchenko Dmitro, Petrenko Olga. Synthesis and Investigation of Solid Solutions Based on Double Phosphates of Alkaline Metals and Indium. Solid state solutions based on double phosphates of alkaline metals and indium $M^I\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_7(\text{In}_{1-x}M^{III}_x\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$, $M^I_3\text{In}_{2-x}M^{III}_x(\text{PO}_4)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Cr, Fe, Mn}$) were synthesized from melts of phosphates systems by spontaneous crystallization technique. Synthesis of compounds was carried out in $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-M^{III}_2\text{O}_3$ systems with wide range of initial ratio $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$. Obtained crystalline phases have been analyzed by chemical analysis and investigated by physical and chemical methods. It is shown that continuous solid solutions are formed throughout the interval of initial ratio $\text{In}_2\text{O}_3/M^{III}_2\text{O}_3$ in a case of substitution of indium on chromium or iron. Solubility of manganese is limited to 0,12 molar percent. It was also determined that ions of chromium, iron and manganese are included into solid solutions in oxidation state 3+ with the exception of $\text{Na}_3\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$.

Key words: Solid Solution, Phosphate, Molten Solution, Crystallization, High-Temperature Conductivity.

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка;
Національний університет біоресурсів
і природокористування України

Стаття надійшла до редколегії
20.03.2013 р.

УДК 546:544.344

Оксана Строк

Ізотермічний переріз системи $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при температурі 870 К

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 870 К. У системі підтверджено існування восьми потрійних сполук: HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ та $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$. Нових сполук у системі не виявлено. Встановлено існування семи трифазних та шести двофазних областей.

Ключові слова: халькогеніди, РЗМ, ізотермічний переріз, тернарна сполука.

Постановка наукової проблеми та її значення. Одним із пріоритетних напрямів сучасного напівпровідникового матеріалознавства є дослідження складних багатокомпонентних систем. Серед них особливий інтерес викликають квазіпотрійні халькогенідні системи, компонентами яких виступають бінарні напівпровідники, утворені рідкісноземельними металами, *d*-елементами I, II та *p*-елементами III, IV груп Періодичної системи хімічних елементів. У цьому аспекті цікавою є взаємодія Ho_2Se_3 , Cu_2Se та In_2Se_3 .

Аналіз досліджень цієї проблеми. Характер утворення та кристалічна структура бінарних сполук, які виступають компонентами досліджуваної системи, детально вивчено й наведено в таблиці 1.

Діаграми стану систем $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ та $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ не побудовано. Однак відомо, що в системі $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ існує сполука HoCu_5Se_4 [10] та твердий розчин, граничний склад якого відповідає сполукам HoCuSe_2 та $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$ [17; 19; 20]. Згідно з [26] у системі $\text{Ho}_2\text{Se}_3-\text{In}_2\text{Se}_3$ при співвідношенні компонентів 1:1 утворюється сполука HoInSe_3 .